

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 12 月 4 日 (04.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/100888 A1

(51) 国際特許分類: H01M 4/02, 4/38, 4/48, 4/62, 10/40

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/06374

(22) 国際出願日: 2003 年 5 月 22 日 (22.05.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-151035 2002 年 5 月 24 日 (24.05.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本 博規 (YAMAMOTO, Hironori) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 坂内 裕 (BANNAI, Yutaka) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 宮地 麻里子 (MIYACHI, Mariko) [JP/JP]; 〒108-8001

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 入山 次郎 (IRIYAMA, Jiro) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 河合 英正 (KAWAI, Hide-masa) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 白方 雅人 (SHIRAKATA, Masato) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 工藤 実 (KUDOH, Minoru); 〒140-0013 東京都品川区南大井六丁目 2 4 番 1 0 号 カドヤビル 6 階 Tokyo (JP).

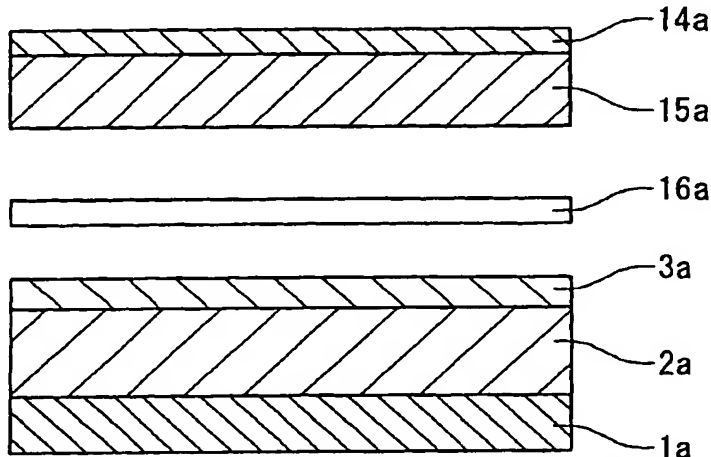
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SI, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,

[続葉有])

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR SECONDARY CELL AND SECONDARY CELL USING THE SAME

(54) 発明の名称: 二次電池用負極およびそれを用いた二次電池



(57) Abstract: A negative electrode for a secondary cell which comprises a negative electrode collector (1a) and, formed thereon in the following order, a first layer comprising carbon as a primary component (a carbon layer 2a) and a second layer comprising particles having a theoretical capacity greater than that of graphite (a Li occluding layer 3a), wherein the second layer also comprises an another element having a theoretical capacity not greater than that of graphite. The above particles having a theoretical capacity greater than that of graphite allows the achievement of an improved capacity and an elevated operation voltage, and the another element allows the suppression of the expansion and shrinkage of the electrode associated with charge and discharge of the cell, which

results in the suppression of the deterioration of the capacity of the cell due to the repeat of charge and discharge.

(57) 要約: 炭素を主成分とする第 1 層 (炭素層 2a) と、黒鉛の理論容量より大きい理論容量をもつ粒子を含む第 2 層 (Li 吸蔵層 3a) を負極集電体 1a 上に形成することで高容量・高動作電圧が実現できる。この第 2 層を構成する粒子には、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素が添加されているため、充放電に伴う体積膨張・収縮が抑制される。このため、サイクルを経ても容量劣化を抑えることができる。

WO 03/100888 A1

## 明 細 書

### 二次電池用負極およびそれを用いた二次電池

#### 技術分野

本発明は、二次電池用負極および二次電池に関する。

#### 背景技術

携帯電話やノートパソコン等のモバイル端末の普及により、その電力源としての電池の役割が重要視されている。この電池には、小型・軽量でかつ高容量であり、充放電を繰り返しても、劣化しにくい性能が求められる。リチウム二次電池は、動作電圧およびエネルギー密度が高いため、上記用途に最適である。リチウム二次電池においては、正極材料としては、 $\text{LiCoO}_2$  またはマンガンスピネルを主成分とするものが主に使用され、負極材料としては、黒鉛をはじめとする炭素材料が一般的に使用されている。近年では、これら材料を用いてほぼ理論容量（黒鉛の場合、 $372\text{mAh/g}$ ）に近い性能が得られており、更なる高エネルギー密度化のため、理論放電容量の大きい材料を用いて様々な工夫がなされている。

例えば特開 2000-215887 号公報に開示される従来技術では、リチウム合金を形成可能な金属粒子の表面を炭素層で被覆し、粒子を負極材料として用いて高容量・高サイクル特性を実現する試みが行われている。

また特開平 9-259868 号公報に開示される従来技術では、リチウムイオンの吸蔵・放出助剤として、粒径の小さいアルミニウム、鉛、銀を炭素材料に添加することにより高容量化

が図られている。

しかしながら、上記公報に開示されている技術は、以下のよう  
な課題を有している。

第 1 に、十分に高い動作電圧を達成できない。S i などの金  
属粒子を主成分として負極電極が作製される場合、動作電圧は  
金属特有の高い電位でのプラトーの影響を強く受ける。このこ  
とから電池の動作電位は低くなってしまう。

第 2 に、正極－負極間で均一な電界強度を得ることが出来ず、  
十分に安定した動作が得られない。炭素中に L i 吸蔵金属の粒  
子が、電極内に点在するように添加されると、その部分の抵抗  
や L i 吸蔵量の違いから、印加電圧あるいは電流量に不均一が  
生じ、剥離等が発生してしまう。

第 3 に、サイクルに伴う容量劣化が大きい。L i 吸蔵金属は  
炭素と比較して容量が大きく、充放電に伴う体積変化が大きい。  
したがって、L i 吸蔵金属と炭素粒子との電氣的接触はサイク  
ルを経るとともに減少し、L i 吸蔵金属は充放電に関与できな  
くなってしまう。

上記説明に関連して、非水二次電池が、特開 2 0 0 0 - 1 8  
2 6 7 1 号公報に開示されている。この従来例の非水二次電池  
は、リチウムを吸蔵、放出可能な負極材料を含有するシート  
（負極シート）と、正極活物質を含有するシート（正極シー  
ト）および非水電解質を有する。正極活物質は、バナジウム、  
銅、鉄、チタニウム、モリブデンおよびクロムから選ばれる少  
なくとも 1 種の原子を含み、かつ、充放電に関与するリチウム  
を予め実質的に含有しない金属酸化物または金属硫化物である。  
負極シートにリチウムを主体とした金属箔が予め貼付されてい  
る。また、非水電解質は、有機ポリマー、非プロトン性溶媒お

よびアンモニウム塩またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩を含むゲル電解質である。リチウムを主体とした金属箔は、負極材料が塗布されている負極シートの合剤層上に貼付される。または、正極シートに対向していない面の負極集電体金属上に貼付される。負極シートが、リチウムを吸蔵、放出可能な負極材料を主体とした層と少なくとも1層の水不溶性の粒子を含む補助層を有する多層構成である。

また、二次電池が、特開2000-311681号公報に開示されている。この従来のリチウム二次電池の負極電極材は、非化学量論比組成の非晶質 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金を主成分とした粒子を含有する。上記式中、Aは、遷移金属の少なくとも一種を示し、Xは、O, F, N, Mg, Ba, Sr, Ca, La, Ce, Si, Ge, C, P, B, Bi, Sb, Al, In, S, Se, Te及びZnから成る群から選ばれた少なくとも一種を示す。ただし、Xは、含有されていなくてもよい。また、上記式の各原子の原子数において、 $\text{Sn} / (\text{Sn} + \text{A} + \text{X}) = 20 \sim 80$  原子%の関係を持つ。

非水電解質二次電池が、特開2001-68112号公報に開示されている。この従来例の非水電解質二次電池用負極活物質は、材料組織上3相以上を含む粒子で構成され、少なくとも2相はリチウムを吸蔵し、少なくとも1相はリチウムを吸蔵しない相である。リチウムを吸蔵する2相は、式 $\text{M}_1$ 、 $\text{M}_2$  ( $0 \leq \alpha < 3$ ) および $\text{M}_3$ 、 $\text{M}_4$  ( $\alpha < a$ ) で表される組成を有し、吸蔵しない相は $\text{M}_5$ で表される。 $\text{M}_1$ および $\text{M}_3$ は、Na、K、Rb、Cs、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Ca、Sr、Ba、Y、La、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、AgおよびFe

からなる群より選択される少なくとも1種の元素、M2およびM4はAl、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、SbおよびBiからなる群より選択される少なくとも1種の元素、M5はLi吸蔵時の組成を式 $Li_xM_5$ で表したとき $x \leq 0.05$ である単体または化合物である。

また、非水電解質二次電池が、特開2001-76719号公報に開示されている。この従来例の非水電解質二次電池用負極材料は、式(1)： $M_1{}_aM_2$ で示され、 $0 \leq a \leq 5$ を満たす組成のA相を有する粒子の表面の全部または一部が、式

(2)： $M_1'{}_bM_2'{}_c$ で示され、 $c = 1$ または $c = 0$ であって、 $c = 1$ のときは $a < b$ を満たす組成のB相で被覆されている。M1およびM1'は、Na、K、Rb、Cs、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Ca、Sr、Ba、Y、La、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、AgおよびFeよりなる(m1)群から選択された元素であり、M2およびM2'は、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、SbおよびBiよりなる(m2)群から選択された元素である。A相を有する粒子の表面の50%以上が、B相で被覆されている。(m1)群から選択された少なくとも1種の元素の濃度が、表面から内部に向かって傾斜的に減少している。

また、非水電解質二次電池が、特開2001-243946号公報に開示されている。この従来例の非水電解質二次電池では、負極は、固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を固相Bで被覆した複合粒子からなる負極材料を含む。固相Aはケイ素、スズ、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、固相Bは、固相Aの構成元素であるケイ素、スズ、亜鉛のいず

れかと、周期表の 2 族元素、遷移元素、1 2 族元素、1 3 族元素、および 1 4 族元素よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素（但し、固相 A の構成元素および炭素を除く）との固溶体または金属間化合物からなり、複合粒子がセラミックスを含有する。セラミックスが、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{HfB}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{WC}$ 、 $\text{W}_2\text{C}$  よりなる群から選ばれた少なくとも一種以上である。

### 発明の開示

従って、本発明は、高い動作電圧を達成し、かつ安定した動作で長寿命の二次電池用負極およびそれを用いた二次電池を提供することにある。

本発明の観点では、二次電池用負極は、リチウムイオンを吸蔵し、放出することのできる負極活物質層を備え、負極活物質層は、炭素を主成分とする第 1 層と、第 2 層とを備えている。第 2 層は、黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する少なくとも 1 つの第 1 元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する少なくとも 1 つの第 2 元素とを含んでいる。

ここで、第 2 層は、粒子を含み、粒子は、第 1 元素と、第 2 元素とを含んでいる。粒子では、第 1 元素の粒子の表面が、第 2 元素によりコーティングされていてもよく、第 2 元素の粒子の表面が、第 1 元素によりコーティングされていてもよい。

粒子は、CVD 法、蒸着法、スパッタリング法、メカニカルミリング法、メカニカルアロイ法のいずれかの方法により形成されることが好ましい。

この場合、第 1 元素が、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{In}$  および  $\text{Cd}$  からなる群から選択される少なくとも

も 1 つの元素であることが好ましく、第 2 元素が、C、F e および C u からなる群から選択される少なくとも 1 つの元素であることが好ましい。

二次電池用負極は、L i または L i 化合物からなる層を更に備えていてもよい。L i 化合物が、L i F または L i <sub>2</sub> O を含むことが好ましい。

二次電池用負極は、リチウムイオン導電性を有する層を更に備えていてもよい。リチウムイオン導電性を有する層が、第 1 層と L i または L i 化合物からなる層との間に設けられていてもよい。この場合、リチウムイオン導電性を有する層は、S i、S n、D L C、L i <sub>2</sub> O - S i O<sub>2</sub> 系化合物、L i <sub>2</sub> O - B<sub>2</sub> O<sub>3</sub> - S i O<sub>2</sub> 系化合物、L i <sub>2</sub> O - B<sub>2</sub> O<sub>3</sub> - P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> 系化合物、L i <sub>2</sub> O - W O<sub>3</sub> 系化合物、L i <sub>2</sub> O - P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> - S i O<sub>2</sub> 系化合物および L i <sub>2</sub> O - B<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 系化合物からなる群から選択される物質により形成されていることが好ましい。

また、第 1 元素の体積 A と、第 2 元素の体積 B とが、 $0.001 \leq B / (A + B) \leq 0.5$  を満たすことが好ましい。

二次電池用負極は、集電体を更に備えてもよく、前記第 1 層に隣接して設けられていることが好ましい。集電体が、前記第 2 層に隣接して設けられていてもよい。

本発明の他の観点では、二次電池は、上記の二次電池用負極と、リチウムイオンを吸蔵し、および放出することのできる正極と、前記二次電池用負極および前記正極の間に配置された電解質とを具備する。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の第 1 実施例による非水電解液二次電池の断

面の一部を示す断面図である。

図 2 は、本発明の L i 吸蔵層を構成する粒子の一例の断面を示す断面図である。

図 3 は、本発明の L i 吸蔵層を構成する粒子の他の例の断面を示す断面図である。

図 4 は、比較例 1 の二次電池の断面を示す断面図である。

図 5 は、本発明の第 2 実施例の二次電池の断面を示す断面図である。

図 6 は、比較例 2 の二次電池の断面を示す断面図である。

図 7 は、本発明の第 3 実施例の二次電池の断面を示す断面図である。

図 8 は、比較例 3 の二次電池の断面を示す断面図である。

図 9 は、本発明の第 4 実施例の二次電池の断面を示す断面図である。

図 1 0 は、本発明の第 5 実施例の二次電池の断面を示す断面図である。

図 1 1 は、本発明の第 6 実施例の二次電池の断面を示す断面図である。

図 1 2 は、本発明の L i 吸蔵層を構成する粒子の他の例を示す図である。

### 発明を実施するための最良の形態

以下に添付図面を参照して、本発明の二次電池を詳細に説明する。

#### (第 1 実施例)

図 1 は、本発明の第 1 実施形態による二次電池の断面を示す断面図である。図 1 を参照して、負極集電体 1 a および正極集



電体 1 4 a は、充放電の際、電流を電池の外部に取り出したり、外部から電池内に電流を取り込む電極である。負極集電体 1 a は、導電性の金属箔であり、材料としてアルミニウム、銅、ステンレス、金、タングステン、モリブデンなどが例示される。また、この負極集電体 1 a および正極集電体 1 4 a の厚みはたとえば  $5 \sim 25 \mu\text{m}$  とすることができる。

負極集電体 1 a 上に形成される、第 1 層に相当する炭素層 2 a は、充放電の際、リチウムを吸蔵あるいは放出する負極部材である。この炭素層 2 a の材料としては、たとえば黒鉛、フラーレン、カーボンナノチューブ、DLC（ダイヤモンド・ライク・カーボン）、アモルファスカーボン、ハードカーボンなどの炭素材料を挙げることができる。また上記の材料の 2 種類以上を混合したものを採用することもできる。

炭素層 2 a 上に形成される、第 2 層に相当する Li 吸蔵層 3 a は、充放電の際、リチウムを吸蔵あるいは放出する負極部材であり、炭素の理論容量  $372 \text{mAh/g}$  より大きい Li 吸蔵量を有している。この負極部材は次の 2 つの材料から構成されている。

(i) Si、Ge、Sn、Al、Pb、Pd、Ag、In および Cd からなる群から選択される少なくとも一種以上の元素を含む Li 吸蔵材料

(ii) 炭素、Fe、Cu など  $372 \text{mAh/g}$  以下の容量を有する元素または Li を吸蔵しない元素からなる緩衝材料

また、Li 吸蔵材料としては Si、Ge、Sn、Al、Pb、Pd、Ag、In および Cd を含んだ化合物、たとえば、合金、酸化物などが上げられる。また、Li 吸蔵層 3 a を構成する負極部材は、図 2 に示されるように、Li 吸蔵材料 4 a の表面が

緩衝材料 5 a で覆われた構造をもった粒子であってもよいし、図 3 に示されるように、緩衝材料 5 a の表面が Li 吸蔵材料 4 a で覆われた構造をもった粒子であってもよい。また、図 1 2 に示されるように、Li 吸蔵材料と緩衝材料とが混在する粒子を採用することもできる。これら粒子の作製に際しては、気相成長法、蒸着法、スパッタリング法などで被覆が行われてもよいし、合金材料の粉碎、あるいはメカニカルアロイによる合成法を用いることができる。図 2、図 3、図 1 2 に示される粒子では、緩衝材料 5 a の存在により、Li 吸蔵材料 4 a の充放電に伴う体積膨張・収縮が抑制される。

炭素層 2 a や Li 吸蔵層 3 a は、カーボンプラック等の導電性物質、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 等の結着材を N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 等の溶剤で分散するように混練したものを、負極集電体 1 a にそれぞれドクターブレード法あるいはスプレー塗布等を用いてコーティングすることにより作製されることができる。

一方、正極活物質 1 5 a としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{MyO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnF}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnS}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{F}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_{2-z}\text{S}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{F}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_{4-z}\text{F}_z$  及び  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}_{4-z}\text{S}_z$  ( $0 < x \leq 1.5$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $z \leq 1.0$ 、M は、少なくとも 1 つ以上の遷移金属を表す) などが例示される。正極活物質 1 5 a の厚みはたとえば  $10 \sim 500 \mu\text{m}$  とすることができる。正極活物質 1 5 a も炭素層 2 a や Li 吸蔵層 3 a と同様に、カーボンプラック等の導電性物質、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 等の結着材を N-

メチルー 2-ピロリドン (NMP) 等の溶剤に分散するように混練したものを正極集電体に塗布することにより作製することができる。

負極と正極の間には、絶縁性を有し、かつイオン導電性のあるセパレータ 16a が備えられる。セパレータ 16a としては、たとえばポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂等の多孔性フィルムなどを採用することができる。正極・セパレータ・負極は、積層される。あるいは積層されたものが巻回された後に、電池缶に収容される。この場合、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等によって封止することによって電池が製造されることができる。

また、電解液としては、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ブチレンカーボネート (BC)、ビニレンカーボネート (VC) 等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジプロピルカーボネート (DPC) 等の鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の  $\gamma$ -ラクトン類、1, 2-エトキシエタン (DEE)、エトキシメトキシエタン (EME) 等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチルー 2-イミダゾリジノン、3-

メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、アニソール、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性有機溶媒が使用される。これらの有機溶媒のうちの一つ又は二種以上が混合して使用され、これらの有機溶媒にリチウム塩が溶解させられる。

また、リチウム塩としては、例えば  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ 、イミド類などがあげられる。また、電解液に代えてポリマー電解質を用いてもよい。

次に、図1に示される二次電池の負極の動作について詳細に説明する。

充電の際、負極は正極側から電解液を介しリチウムイオンを受け取る。まずリチウムイオンは負極表面に存在する  $\text{Li}$  吸蔵層 3a と結合しリチウム化合物を形成する。この際、 $\text{Li}$  吸蔵層 3a を形成する粒子には  $\text{Li}$  吸蔵量の少ない物質、あるいは  $\text{Li}$  吸蔵能力のない元素が添加されているので、充電に伴う粒子の体積膨張は抑制される。次にリチウムイオンは炭素層 2a に吸蔵される。それが終了すると充電完了となる。放電の際は、上記とは逆に、炭素層 2a から充電時に吸蔵されたりチウムイオンが放出される。次に、 $\text{Li}$  吸蔵層 3a に吸蔵されたりチウムの放出が、明瞭なプラトーを示すことなく漸移的に行われる。このため、高い動作電圧を得ることができる。なお、負極から放出したりチウムイオンは電解液を介して正極に移動する。

(第2実施例)

次に、本発明の第2実施例による二次電池について図面を参照して詳細に説明する。図5は本実施例による二次電池の断面を示す断面図である。

図5を参照して、二次電池は、負極集電体1c、炭素層2c、Li吸蔵層3c、Li補填層6c、正極集電体14c、正極活物質15c、セパレータ16cを備えている。負極集電体1c、炭素層2c、Li吸蔵層3c、正極集電体14c、正極活物質15c、セパレータ16cおよび電解液については、それぞれ第1実施例における負極集電体1a、炭素層2a、Li吸蔵層3a、正極集電体14a、正極活物質15a、セパレータ16aおよび電解液と同様の構成とすることができる。

LiまたはLi化合物からなる層に相当するLi補填層6cは、電池内に存在する不可逆容量を補填するために設けられている。金属LiあるいはLi化合物を蒸着、あるいは貼り合わせるによって作製することができる。

正極・セパレータ・負極を積層、あるいは積層したものを巻回した後に、電池缶に收容したり、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等によって封口することによって電池を製造することができる。

次に、図5に示す二次電池の負極の動作について詳細に説明する。

充電の際、負極は、正極側から電解液を介しリチウムイオンを受け取る。正極およびLi補填層6cからリチウムイオンが負極内部に供給され、まず負極表面に存在するLi吸蔵層3cと結合し、リチウム化合物を形成する。この際、Li吸蔵層3cを形成する粒子にはLi吸蔵量の少ない物質、あるいはLi

吸蔵能力のない元素が添加されているので、充電に伴うこの粒子の体積膨張は抑制される。次にリチウムイオンは炭素層 2 c に吸蔵される。それが終了すると充電完了となる。放電の際は、上記とは逆に、炭素層 2 c から充電時に吸蔵されたりチウムイオンが放出される。次に、Li 吸蔵層 3 c に吸蔵されたりチウムの放出が、明瞭なプラトーを示さず漸移的に行われる。このため、高い平均動作電圧を得ることができる。なお、負極から放出したりチウムイオンは電解液を介して正極に移動する。

本実施例の電池はLi 補填層 6 c により、不可逆容量分のリチウムを補うことができる。これにより充放電効率を極めて高くすることが可能となる。

### (第 3 実施例)

次に、本発明の第 3 実施例による二次電池について図面を参照して詳細に説明する。図 7 は本実施例による二次電池の断面を示す断面図である。

図 7 を参照して、二次電池は、負極集電体 1 e、炭素層 2 e、Li 吸蔵層 3 e、中間層 7 e、Li 補填層 6 e、正極集電体 1 4 e、正極活物質 1 5 e、セパレータ 1 6 e を備えている。負極集電体 1 e、炭素層 2 e、Li 吸蔵層 3 e、正極集電体 1 4 e、正極活物質 1 5 e、セパレータ 1 6 e および電解液については、それぞれ第 1 実施例における負極集電体 1 a、炭素層 2 a、Li 吸蔵層 3 a、正極集電体 1 4 a、正極活物質 1 5 a、セパレータ 1 6 a および電解液と同様の構成とすることができる。また、Li 補填層 6 e については第 2 実施例におけるLi 補填層 6 c と同様の構成とすることができる。

上記リチウムイオン導電性を有する層に相当する中間層 7 e は、Li 吸蔵層 3 e とLi 補填層 6 e とを分離し、Li 補填層

6 e が負極に対して L i を効果的に補填できるようにする役割を有する。中間層 7 e はイオン導電性薄膜であり、たとえば S i、S n、F e、 $L i_2O-S i O_2$ 系、 $L i_2O-B_2O_3-S i O_2$ 系、 $L i_2O-B_2O_3-P_2O_5$ 系、 $L i_2O-W O_3$ 系、 $L i_2O-P_2O_5-S i O_2$ 系、 $L i_2O-B_2O_3$ 系、D L C 膜等の薄膜が挙げられる。

正極・セパレータ・負極を積層、あるいは積層したものを巻回した後に、電池缶に収容したり、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等によって封口することによって電池を製造することができる。

次に、図 7 に示す二次電池の負極の動作について詳細に説明する。

充電の際、負極は、正極側から電解液を介しリチウムイオンを受け取る。リチウムイオンは、正極と L i 補填層 6 e から中間層 7 e を通り負極内部に供給される。リチウムイオンは、まず負極表面に存在する L i 吸蔵層 3 e と結合し、リチウム化合物を形成する。この際、L i 吸蔵層 3 e を形成する粒子には L i 吸蔵量の少ない物質、あるいは L i 吸蔵能力のない元素が添加されているので、充電に伴うこの粒子の体積膨張は抑制される。次にリチウムイオンは炭素層 2 e に吸蔵される。それが終了すると充電完了となる。放電の際は、上記とは逆に、炭素層 2 e から充電時に吸蔵されたリチウムイオンが放出される。次に L i 吸蔵層 3 e に吸蔵されたリチウムの放出が、明瞭なプラトーを示さず漸移的に行われる。このため高い平均動作電圧を得ることが可能となる。なお、負極から放出したリチウムイオンは中間層 7 e を通り電解液を介して正極に移動する。

(第 4 実施例)

次に、本発明の第4実施例による二次電池について図面を参照して詳細に説明する。図9は本実施例による二次電池の断面を示す断面図である。

図9を参照して、二次電池は、負極集電体1g、炭素層2g、Li吸蔵層3g、正極集電体14g、正極活物質15g、セパレータ16gを備えている。負極集電体1g、炭素層2g、Li吸蔵層3g、正極集電体14g、正極活物質15g、セパレータ16gおよび電解液については、それぞれ第1実施例における負極集電体1a、炭素層2a、Li吸蔵層3a、正極集電体14a、正極活物質15a、セパレータ16aおよび電解液と同様の構成とすることができる。

正極・セパレータ・負極を積層、あるいは積層したものを巻回した後に、電池缶に収容したり、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等によって封口することによって電池を製造することができる。

ここで、本実施例が第1実施例と異なる点は、炭素層およびLi吸蔵層の積層の順が逆である点にある。

次に、図9に示す二次電池の負極の動作について詳細に説明する。

充電の際、負極は正極側から電解液を介しリチウムイオンを受け取る。まずリチウムイオンは負極表面に存在する炭素層2gを通過し、Li吸蔵層3gと結合し、リチウム化合物を形成する。この際、Li吸蔵層3gを形成する粒子には、Li吸蔵量の少ない物質、あるいはLi吸蔵能力のない元素が添加されているので、充電に伴うこの粒子の体積膨張は抑制される。また、リチウムイオンが炭素層2gを通過する際、わずかではあるが炭素層2gにもリチウムイオンが吸蔵される。次に、リチ



ウムイオンは炭素層 2 g に吸蔵される。こうして、充電が完了する。放電の際は、これとは逆に、炭素層 2 g から充電時に吸蔵されたりチウムイオンが放出される。次に Li 吸蔵層 3 g に吸蔵されたりチウムの放出が、明瞭なプラトーを示さず漸移的に行われる。このため、高い平均動作電圧を得ることができる。なお、負極から放出したりチウムイオンは電解液を介して正極に移動する。

#### (第 5 実施例)

次に、本発明の第 5 実施例による二次電池について図面を参照して詳細に説明する。図 10 は本実施例による二次電池の断面を示す断面図である。

図 10 を参照して、二次電池は、負極集電体 1 h、炭素層 2 h、Li 吸蔵層 3 h、Li 補填層 6 h、正極集電体 1 4 h、正極活物質 1 5 h、セパレータ 1 6 h を備えている。負極集電体 1 h、炭素層 2 h、Li 吸蔵層 3 h、正極集電体 1 4 h、正極活物質 1 5 h、セパレータ 1 6 h および電解液については、それぞれ第 1 実施例における負極集電体 1 a、炭素層 2 a、Li 吸蔵層 3 a、正極集電体 1 4 a、正極活物質 1 5 a、セパレータ 1 6 a および電解液と同様の構成とすることができる。上記 Li または Li 化合物からなる層に相当する Li 補填層 6 h は、電池内に存在する不可逆容量を補填するために設けられるもので、金属 Li あるいは Li 化合物を蒸着、あるいは貼り合わせるによって作製することができる。

正極・セパレータ・負極を積層、あるいは積層したものを巻回した後に、電池缶に收容したり、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等によって封口することによって電池を製造することができる。

ここで、本実施例が第2実施例と異なる点は、炭素層2hおよびLi吸蔵層3hの積層の順が逆であることである。

次に、図10に示す二次電池の負極の動作について詳細に説明する。

充電の際、負極は正極側から電解液を介しリチウムイオンを受け取る。正極およびLi補填層6hからリチウムイオンが負極内部に供給され、まず負極表面に存在する炭素層2hを通過し、Li吸蔵層3hと結合し、リチウム化合物を形成する。この際、Li吸蔵層3hを形成する粒子には、Li吸蔵量の少ない物質、あるいはLi吸蔵能力のない元素が添加されているため、充電に伴うこの粒子の体積膨張は抑制される。次にリチウムイオンは炭素層2hに吸蔵される。こうして、充電が完了する。放電の際は、これとは逆に、炭素層2hから充電時に吸蔵されたりチウムイオンが放出される。次にLi吸蔵層3hに吸蔵されたりチウムの放出が、明瞭なプラトーを示さず漸移的に行われる。このため、高い平均動作電圧を得ることができる。なお、負極から放出したりチウムイオンは電解液を介して正極に移動する。

本実施例の電池はLi補填層6hにより、不可逆容量分のリチウムを補うことができる。これにより充放電効率を極めて高くすることが可能となる。

#### (第6実施例)

次に、本発明の第2実施例による二次電池について図面を参照して詳細に説明する。図11は本実施例による二次電池の断面を示す断面図である。

図11を参照して、二次電池は、負極集電体1i、炭素層2i、Li吸蔵層3i、Li補填層6i、中間層7i、正極集電

体 1 4 i、正極活物質 1 5 i、セパレータ 1 6 i を備えている。負極集電体 1 i、炭素層 2 i、L i 吸蔵層 3 i、正極集電体 1 4 i、正極活物質 1 5 i、セパレータ 1 6 i および電解液については、それぞれ第 1 実施例における負極集電体 1 a、炭素層 2 a、L i 吸蔵層 3 a、正極集電体 1 4 a、正極活物質 1 5 a、セパレータ 1 6 a および電解液と同様の構成とすることができる。また、L i 補填層 6 i については第 2 実施例における L i 補填層 6 c と同様の構成とすることができる。また、中間層 7 i については第 3 実施例における中間層 7 e と同様の構成とすることができる。

正極・セパレータ・負極を積層、あるいは積層したものを巻回した後に、電池缶に収容したり、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等によって封口することによって電池を製造することができる。

ここで、本実施例が第 3 実施例と異なる点は、炭素層および L i 吸蔵層の積層の順が逆であることである。

次に、図 1 1 に示す二次電池の負極の動作について詳細に説明する。

充電の際、負極は正極側から電解液を介しリチウムイオンを受け取る。リチウムイオンは、正極と L i 補填層 6 i から中間層 7 i を通り負極内部に供給される。リチウムイオンは、まず負極表面に存在する炭素層 2 i を通過し、L i 吸蔵層 3 i と結合し、リチウム化合物を形成する。この際、L i 吸蔵層 3 i を形成する粒子には L i 吸蔵量の少ない物質、あるいは L i 吸蔵能力のない元素が添加されているので、充電に伴うこの粒子の体積膨張は抑制される。次にリチウムイオンは炭素層 2 i に吸蔵される。こうして、充電が完了する。放電の際は、これとは

逆に、炭素層 2 i から先に充電時に吸蔵されたりチウムイオンが放出される。次に L i 吸蔵層 3 i に吸蔵されたりチウムの放出が、明瞭なプラトーを示さず漸移的に行われる。このため高い平均動作電圧を得ることが可能となる。なお、負極から放出したりチウムイオンは中間層 7 i を通り電解液を介して正極に移動する。

以上のように、本発明の二次電池用負極は、リチウムイオンを吸蔵・放出することのできる負極活物質層とを備えている。負極活物質層が、炭素を主成分とする第 1 層と、黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素とを含む第 2 層とを含んでいる。たとえば、負極は、炭素を主成分とする第 1 層と、黒鉛の理論容量 ( 3 7 2 m A h / g ) より大きい理論容量を有する元素を含む第 2 層とを含む。このような構成を採用することにより、負極の容量を大きくすることができると同時に、放電時の動作電圧を漸移的に変化させ、高い平均動作電圧を実現することが可能となる。

また、上記第 1 層と第 2 層とを積層することから、電極垂直方向における抵抗や容量は均一となる。このことは、印加電界強度および電流量も均一となるので安定した電池動作に寄与する。さらに上記第 2 層においては、黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素に対して、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素を添加している。こうすることにより、充放電の際の上記第 2 層の体積膨張・収縮を抑制することがし、電氣的接触を保っている。

また、上記の二次電池用負極において、上記第 2 層が、黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素と、黒鉛の理論容

量以下の理論容量を有する元素とを含む粒子を含んでいる。これにより、上記第2層の体積膨張・収縮抑制効果がより顕著となる。

また、上記の二次電池用負極において、上記黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素とを含む粒子は、黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素からなる粒子の表面が、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素によりコーティングされている。

また、上記の二次電池用負極において、上記黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素とを含む粒子は、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素からなる粒子の表面が、黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素によりコーティングされている。

このような構成を採用することにより、上記第2層を構成する粒子の体積変化を効果的に抑制することができる。従って、負極全体の長寿命化を実現することができる。

また、上記二次電池用負極において、上記黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素とを含む粒子が、CVD法、蒸着法、スパッタリング法、メカニカルミリング法、メカニカルアロイ法のいずれかの方法により形成される。上記の方法により形成された粒子は、上記第2層の体積膨張・収縮抑制に効果的に寄与する。

また、上記の二次電池用負極において、上記黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素は、たとえば、Si、Ge、Sn、Al、Pb、Pd、Ag、InおよびCdからなる群から選択される元素である。黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素としては、エネルギー密度やコストの観点から上

記のような元素を選択することが好ましい。

また、二次電池用負極において、上記黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素が、C、FeおよびCuからなる群から選択される元素である。黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素としては、エネルギー密度やコストの観点から上記のような元素を選択することが好ましい。

また、上記二次電池用負極において、LiまたはLi化合物からなる層をさらに備えている。こうすることにより、電池内の不可逆容量分のLiを補うことができるため、充放電効率を向上せしめることができる。

また、上記二次電池用負極において、Li化合物が、LiFまたは $\text{Li}_2\text{O}$ を含むことが望ましい。上記Li化合物としては、エネルギー密度やコストの観点から上記のものが好ましい。

また、上記の二次電池用負極において、リチウムイオン導電性を有する層をさらに備えていてもよい。リチウムイオン導電性を有する層をさらに備えることにより、上記LiまたはLi化合物からなる層からのLi補填をより円滑に進行せしめることができるため、より一層充放電効率が向上する。

また、上記二次電池用負極において、上記リチウムイオン導電性を有する層が、上記第1層と上記LiまたはLi化合物からなる層との間に備えられた。このような構成を採用することにより、第1層へのLi補填を円滑に進行せしめることができる。

また、上記の二次電池用負極において、上記リチウムイオン導電性を有する層が、Si、Sn、DLC、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系化合物、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系化合物、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系化合物、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3$ 系化合物、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{S}$

i O<sub>2</sub>系化合物およびLi<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系化合物からなる群から選択される物質からなる。上記リチウムイオン導電性を有する層としては、エネルギー密度やコストの観点から上記のものが好ましい。

また、上記の二次電池用負極において、上記黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する元素の体積Aと、上記黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素の体積Bとが、 $0.001 \leq B / (A + B) \leq 0.5$ を満たすことが望ましい。このような負極を採用することにより、電池容量・サイクル特性ともに優れた二次電池を得ることが可能となる。

また、上記の二次電池用負極において、集電体をさらに有し、集電体と上記第1層とが互いに隣接している。こうすることにより、集電体と活物質層（上記第1層および第2層）と接合がより強くなるため、より安定した動作を確保することができる。また、上記の二次電池用負極において、集電体をさらに有し、集電体と上記第2層とが互いに隣接していてもよい。こうすることにより、上記第2層が部分的に集電体から脱離した場合にも、上記第1層を介して集電体と電氣的接続を保ち、充放電に関与し続けることができる。このことからサイクル特性の向上が実現する。

また、上記の二次電池用負極と、リチウムイオンを吸蔵および放出することのできる正極と、上記二次電池用負極および上記正極の間に配置された電解質とを具備する。これにより、高い動作電圧かつ安定した動作で機能し、サイクル特性に優れた二次電池を得ることが可能となる。

次に、実験例について説明する。

（実験例1）

以下に図 1 を参照して実験例 1 について説明する。

負極集電体 1 a には  $10\ \mu\text{m}$  厚の銅箔を用いた。炭素層 2 a には  $60\ \mu\text{m}$  厚の黒鉛を使用した。炭素層 2 a は、黒鉛、N-メチルー 2-ピロリドンに溶解されたポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材をペースト状に混合したものを負極集電体 1 a 上に塗布し、乾燥させて作製した。

また Li 吸蔵層 3 a に含まれる負極部材としては、図 2 に示される粒子を用いた。この粒子は、Li 吸蔵材料 4 a として Si 粒子を用い、この Si 粒子を CVD 法により炭素で被覆して炭素膜（緩衝材料 5 a）を設けたものである。本実施例において、炭素膜（緩衝材料 5 a）は Si 粒子（Li 吸蔵材料 4 a）の膨張・収縮を抑制する役割を持ち、充放電にも関与する。平均粒径  $0.8\ \mu\text{m}$  の上記粒子、N-メチルー 2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材をペースト状に混合したものを炭素層 2 a 上に塗布し、乾燥させることにより  $2\ \mu\text{m}$  厚の Li 吸蔵層 3 a を形成した。

また正極集電体 1 4 a としては、 $20\ \mu\text{m}$  厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質 1 5 a としては、 $100\ \mu\text{m}$  厚の  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$  を用いた。セパレータ 1 6 a にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用した。電解液としては、 $\text{EC}/\text{DEC} = 3 : 7$  の割合で混合したものに支持塩として  $\text{LiPF}_6$  を  $1\ \text{mol/L}$  となるように加えたものを使用した。

上記のような材料からコイン型電池を作製し、電気化学特性評価を実施した。

#### （実験例 2）

以下に図 1 を参照して実験例 2 について説明する。

負極集電体 1 a には  $10\ \mu\text{m}$  厚の銅箔を用いた。炭素層 2 a



には  $60\ \mu\text{m}$  厚の黒鉛を使用した。炭素層 2 a は、黒鉛、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材をペースト状に混合したものを負極集電体 1 a 上に塗布し、乾燥させて作製した。

また Li 吸蔵層 3 a は、図 3 に示されるように、炭素粒子を Si 膜でコーティングした材料を  $2\ \mu\text{m}$  塗布して作製した。この粒子では、緩衝材料 5 a として炭素粒子が用いられ、この炭素粒子に対して蒸着法により Si 膜（Li 吸蔵材料）4 a を設けたものである。平均粒径  $1.0\ \mu\text{m}$  の上記粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材をペースト状に混合したものの炭素層 2 a 上に塗布し、乾燥させることにより  $2\ \mu\text{m}$  厚の Li 吸蔵層 3 a を形成した。

また正極集電体 1 4 a としては、 $20\ \mu\text{m}$  厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質 1 5 a としては、 $90\ \mu\text{m}$  厚の  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$  を用いた。セパレータ 1 6 a にはポリプロピレンとポリエチレンとが層状に重なったものを使用した。電解液としては、 $\text{EC}/\text{DEC} = 3 : 7$  の割合で混合したものに支持塩として  $\text{LiPF}_6$  を  $1\ \text{mol/L}$  となるように加えたものを使用した。

上記のような材料からコイン型電池を作製し、電気化学特性評価を実施した。

### （実験例 3）

以下に、本発明の実験例 3 を示し、本発明を詳細に説明する。

負極集電体 1 a には  $12\ \mu\text{m}$  厚の銅箔を用い、炭素層 2 a には  $40\ \mu\text{m}$  厚の黒鉛、Li 吸蔵層 3 a には Li 吸蔵材料 4 a となる SiO 粒子と緩衝材料 5 a となる炭素粒子を混合した材料を  $2\ \mu\text{m}$  塗布して作製した。図 1 2 は Li 吸蔵層 3 a を構成する粒子の断面図を示す。緩衝材料 5 a は Si 粒子の膨張・収縮を

抑制する役割を持ち、充放電にも関与する。炭素層 2 a は結着材として N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデンと導電付与材を混合しペースト状にしたものを負極集電体 1 a 上に塗布し、乾燥させたものである。その上に、Li 吸蔵材料 4 a として SiO 粒子を用い、その周りを緩衝材料 5 a として炭素粒子を混合した平均粒径 5  $\mu$  m の材料を N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデンと導電付与材をペースト状に混合して塗布し、10  $\mu$  m 厚の Li 吸蔵層 3 a を形成した。

正極活物質には 100  $\mu$  m 厚の LiCoO<sub>2</sub> を用いた。セパレータにはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液には ED/DEC = 3 : 7 で混合したものに支持塩として LiPF<sub>6</sub> を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

#### (比較例 1)

以下に図 4 を参照して比較例 1 について説明する。

負極集電体 1 b には 10  $\mu$  m 厚の銅箔を用いた。負極集電体 1 b 上に厚さ 50  $\mu$  m の負極層 1 3 b を形成した。負極層 1 3 b は、炭素粒子 1 1 b、シリコン粒子 1 2 b、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材をペースト状に混合したものを負極集電体 1 b 上に塗布し、乾燥させて作製した。なお、炭素粒子とシリコン粒子の重量比で 9 : 1 とした。負極集電体 1 b、正極集電体 1 4 b、正極活物質 1 5 b、セパレータ 1 6 b、電解液については実験例 1 と同様な構成とし、上記のような材料からコイン型電池を作製し、電気化学特性評価を実施した。

表 1 に実験例 1、実験例 2、比較例 1 の初回充放電効率と平均

動作電圧を示す。

表 1

	実験例 1	実験例 2	実験例 3	比較例 1
初回充放電 効率	93 %	92 %	92 %	81 %
平均動作電 圧	3.74 V	3.74 V	3.73 V	3.45 V

表 1 に示されるように、実験例 1 および実験例 2 の電池は、比較例 1 の電池よりも初回充放電効率が 10 % 程度高いことが判明した。また、平均動作電圧に関して、実験例 1 および実験例 2 の電池は 0.2 C 放電時に 3.74 V であったが、比較例 1 の電池では 0.2 C 放電時に 3.45 V にとどまった。これより実験例 1 および 2 は比較例 1 よりもエネルギー（電圧×電流）的に優れていることが明らかとなった。

（実験例 4）

以下に図 4 を参照して実施例 4 について説明する。

負極集電体 1 a には 10  $\mu$ m 厚の銅箔を用いた。炭素層 2 a には 60  $\mu$ m 厚の黒鉛を使用した。炭素層 2 a は、黒鉛、N-メチルー 2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材を混合し、ペースト状にしたものを負極集電体 1 a 上に塗布し、乾燥させて作製した。

また、Li 吸蔵層 3 a に含まれる負極部材としては、図 2 に示される粒子を用いた。この粒子は、Li 吸蔵材料 4 a として Si 粒子を用い、この Si 粒子を CVD 法により炭素で被覆して炭素膜（緩衝材料）5 a を設けたものである。平均粒径 0.8  $\mu$ m の上記粒子、N-メチルー 2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト状にしたものを炭素層 2 a 上に塗布し、乾燥させることにより 2  $\mu$ m 厚の

Li吸蔵層3aを形成した。本実施例において、炭素膜（緩衝材料5a）はSi粒子（Li吸蔵材料4a）の膨張・収縮を抑制する役割を持ち、充放電にも関与する。なお、本実施例においては、Si粒子と炭素の体積比率について、表2に示される17通りを検討した。なお、表2中、炭素の占める割合とは、Li吸蔵層3aに含まれる負極部材における炭素の占める割合であり、炭素／（Si粒子＋炭素）×100（vol%）により算出される値である。

また正極集電体14aとしては、20μm厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質15aとしては、90μm厚のLi<sub>1.1</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を用いた。セパレータ16aにはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用した。電解液としては、EC／DEC＝3：7の割合で混合したものに支持塩としてLiPF<sub>6</sub>を1mol/Lとなるように加えたものを使用した。

表 2

緩衝材料／（Li吸蔵材料＋緩衝材料） [Vol%]	電池容量 [mAh]	容量維持率 [%]
0	750	55
0.01	750	61
0.05	750	70
0.1	750	81
0.5	750	82
1	750	83
5	745	83
10	740	84
15	735	84
20	730	83
30	720	83
40	710	82
45	705	83
50	700	84
55	695	84
60	690	83
70	680	83

上記のような材料からコイン型電池を作製し、電気化学特性評価を実施した。

Li吸蔵層3aに含まれる負極部材における炭素の占める割合（体積比）と、容量・サイクル特性との関係を表2に示す。

サイクル特性については、300サイクル後の容量維持率（300サイクル後の放電容量／初回放電容量×100 [%]）で評価した。この結果、Li吸蔵層3aに含まれる負極部材における炭素の占める割合が0.1%以上である場合には、容量維持率は80%を超えることが判明した。一方、炭素の占める割合が0.1%未満の場合は良いサイクル特性が得られなかった。これは、充放電に伴うSi粒子の体積膨張・収縮が十分に抑制することができないことが原因であると考えられる。

また、電池容量の観点からは、Li吸蔵層3aに含まれる負極部材における炭素の占める割合が50%を超えると、容量が700mAhを下回ることから、Li吸蔵層3aに含まれる負極部材における炭素の占める割合は50%以下とすることが好ましいことが判明した。

（実験例5）

以下に図5を参照して本実施例について説明する。

図5を参照して、負極集電体1cには10μm厚の銅箔を用いた。炭素層2cには50μm厚のハードカーボンを使用した。炭素層2cは、ハードカーボン、N-メチルー2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材をペースト状に混合したものを負極集電体1c上に塗布し、乾燥させて作製した。

またLi吸蔵層3cに含まれる負極部材としては、Li吸蔵

材料 4 a としての S i 粒子と、緩衝材料としての炭素粒子とを混合し、メカニカルミリング法により作製した平均粒径  $1\ \mu\text{m}$  の粒子を用いた。上記の粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト上にしたものの炭素層 2 c 上に塗布し、乾燥させることにより  $2\ \mu\text{m}$  厚の L i 吸蔵層 3 c を形成した。さらに L i 吸蔵層 3 c の上に L i を蒸着させることにより、膜厚  $1\ \mu\text{m}$  の L i 補填層 6 c を設けた。

また正極集電体 1 4 c としては、 $20\ \mu\text{m}$  厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質 1 5 c としては、 $100\ \mu\text{m}$  厚の L i  $1.1\text{Mn}_2\text{O}_4$  を用いた。セパレータ 1 6 c にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用した。電解液としては、E C / D E C = 3 : 7 の割合で混合したものに支持塩として L i P F 6 を  $1\text{mol/L}$  となるように加えたものを使用した。

上記のような材料からコイン型電池を作製し、電気化学特性評価を実施した。

#### (実験例 6)

以下に図 5 を参照して本実施例について説明する。

図 5 を参照して、負極集電体 1 c には  $10\ \mu\text{m}$  厚の銅箔を用いた。炭素層 2 c には  $50\ \mu\text{m}$  厚のハードカーボンと黒鉛の混合物を使用した。炭素層 2 c は、ハードカーボンと黒鉛の混合物、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材をペースト状に混合したものを負極集電体 1 c 上に塗布し、乾燥させて作製した。

また L i 吸蔵層 3 c に含まれる負極部材としては、L i 吸蔵材料 4 a としての S i と、緩衝材料 5 a としての F e の合金粒子（平均粒径  $1\ \mu\text{m}$ ）を用いた。上記の粒子、N-メチル-2

ーピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト上にしたものの炭素層 2 c 上に塗布し、乾燥させることにより  $2\text{ }\mu\text{m}$  厚の Li 吸蔵層 3 c を形成した。さらに Li 吸蔵層 3 c の上に  $\text{Li}_2\text{O}$  を蒸着させることにより、膜厚  $1\text{ }\mu\text{m}$  の Li 補填層 6 c を設けた。

また正極集電体 1 4 c としては、 $20\text{ }\mu\text{m}$  厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質 1 5 c としては、 $85\text{ }\mu\text{m}$  厚の  $\text{LiCoO}_2$  を用いた。セパレータ 1 6 c にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用した。電解液としては、 $\text{EC}/\text{DEC} = 3 : 7$  の割合で混合したものに支持塩として  $\text{LiPF}_6$  を  $1\text{ mol/L}$  となるように加えたものを使用した。

上記のような材料からコイン型電池を作製し、電気化学特性評価を実施した。

#### (実験例 7)

負極集電体 1 c には  $10\text{ }\mu\text{m}$  厚の銅箔を用い、炭素層 2 c には  $50\text{ }\mu\text{m}$  厚の人造黒鉛、Li 吸蔵層 3 c は平均粒径  $1\text{ }\mu\text{m}$  の Li 吸蔵材料 4 a である  $\text{SiO}$  と緩衝材料 5 a の Fe からなる合金粒子を  $3\text{ }\mu\text{m}$  塗布して作製した。緩衝材料は Li 吸蔵材料の膨張・収縮を抑制する役割を持つ。炭素層 2 c は、結着材として N-メチルー 2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデンと導電付与材をペースト状に混合したものを負極集電体 1 a 上に塗布し、乾燥させたものである。その上に合金粒子を N-メチルー 2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデンと導電付与材をペースト状に混合してさらに塗布し、 $2\text{ }\mu\text{m}$  厚の Li 吸蔵層 3 c を形成した。Li 吸蔵層 3 c 上には不可逆容量を補填する Li 補填層 6 c となる  $\text{Li}_2\text{O}$  を  $1\text{ }\mu\text{m}$  蒸着した。

正極活物質には  $85\text{ }\mu\text{m}$  厚の  $\text{LiCoO}_2$  を用いた。セパレ

ータにはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液にはEC/DEC = 3 : 7で混合したものに、支持塩としてLiPF<sub>6</sub>を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

(比較例 2)

以下に、図 6 を参照して比較例 2 について説明する。

図 6 を参照して、負極集電体 1 d には 10  $\mu$ m 厚の銅箔を用いた。

負極集電体 1 d 上には厚さ 45  $\mu$ m の負極層 1 3 d を形成した。負極層 1 3 d は、炭素膜で被膜した Si 粒子（平均粒径 1  $\mu$ m）、結着材として N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト状にしたものを負極集電体 1 d 上に塗布し、乾燥させて作製した。さらに、負極層 1 3 d の上に Li を蒸着させることにより、膜厚 1  $\mu$ m の Li 補填層 6 d を形成した。

正極集電体 1 4 d、正極活物質 1 5 d、セパレータ 1 6 d、電解液は、それぞれ実験例 4 における正極集電体 1 4 c、正極活物質 1 5 c、電解液と同様の仕様とし、初回充放電効率と平均動作電圧を評価した。その結果を表 3 に示す。

表 3

	実験例 5	実験例 6	実験例 7	比較例 2
初回充放電効率	95%	95%	95%	95%
平均動作電圧	3.75V	3.75V	3.74V	3.45V

初回充放電効率については、Li 補填層を備えているため、実験例 4、実験例 5、比較例 2 はいずれも 95% と高い値を示した。



一方、平均動作電圧に関しては、実験例 4 および実験例 5 において 0.2 C 放電時 3.75 V であったが、比較例 2 では 3.45 V にとどまった。したがって、炭素層 2 c を備えた構成とする方がエネルギー（電圧×電流）的に優れることが判明した。（実施例 6）

以下に、図 7 を参照して本実施例について説明する。

負極集電体 1 e には 10  $\mu$ m 厚の銅箔を用いた。炭素層 2 e には 60  $\mu$ m 厚の黒鉛を使用した。炭素層 2 e は、黒鉛、N-メチルー-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材をペースト状に混合したものを負極集電体 1 e 上に塗布し、乾燥させて作製した。

また Li 吸蔵層 3 e については、実施例 2 における Li 吸蔵層 3 a と同様の構成とした。

次に、Li 吸蔵層 3 e の上に、Si を蒸着させることにより膜厚 100 nm の中間層 7 e を形成した。さらに、中間層 7 e 上に Li を 1  $\mu$ m 蒸着させて Li 補填層 6 e を設けた。

また正極集電体 14 e としては、20  $\mu$ m 厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質 15 e には 100  $\mu$ m 厚の  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$  を用いた。セパレータ 16 e にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液には EC/DEC = 3 : 7 で混合したものに支持塩として LiPF<sub>6</sub> を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

（実施例 7）

以下に、図 7 を参照して本実施例について説明する。

負極集電体 1 e には 10  $\mu$ m 厚の銅箔を用いた。炭素層 2 e には 60  $\mu$ m 厚の黒鉛を使用した。炭素層 2 e は、黒鉛、N-

メチルー 2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材をペースト状に混合したものを負極集電体 1 e 上に塗布し、乾燥させて作製した。

また、Li 吸蔵層 3 e に含まれる負極部材としては、Li 吸蔵材料としての Si 粒子と、緩衝材料としての炭素粒子とを混合し、メカニカルミリング法により作製した平均粒径  $1.5 \mu\text{m}$  の粒子を用いた。上記の粒子、N-メチルー 2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材をペースト状に混合したものの炭素層 2 e 上に塗布し、乾燥させることにより  $3 \mu\text{m}$  厚の Li 吸蔵層 3 e を形成した。上記炭素粒子は上記 Li 吸蔵材料の膨張・収縮を抑制する役割を持ち、充放電にも関与する。

さらに、Li 吸蔵層 3 e 上に DLC を  $100 \text{ nm}$  蒸着させることにより中間層 7 e を形成した。また、中間層 7 e 上には不可逆容量を補填する Li 補填層 6 e として Li を  $1 \mu\text{m}$  蒸着させた。

また正極集電体 14 e としては、 $20 \mu\text{m}$  厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質 15 e には  $115 \mu\text{m}$  厚の  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$  を用いた。セパレータ 16 e にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液には EC/DEC = 3 : 7 で混合したものに支持塩として LiPF<sub>6</sub> を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

#### （実施例 8）

以下に、図 7 を参照して本実施例について説明する。

負極集電体 1 e には  $10 \mu\text{m}$  厚の銅箔を用いた。炭素層 2 e には  $60 \mu\text{m}$  厚のハードカーボンを使用した。炭素層 2 e は、

ハードカーボン、N-メチルー2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材をペースト状に混合したものを負極集電体1e上に塗布し、乾燥させて作製した。

また、Li吸蔵層3eに含まれる負極部材としては、Li吸蔵材料4aとしてのSiと、緩衝材料5aとしてのFeとの合金粒子（平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ ）を用いた。上記の粒子、N-メチルー2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト上にしたものの炭素層2e上に塗布し、乾燥させることにより $3\mu\text{m}$ 厚のLi吸蔵層3eを形成した。Feは上記負極部材の膨張・収縮を抑制する役割を持つ。

さらに、Li吸蔵層3e上に $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系化合物を $100\text{nm}$ 蒸着させることにより中間層7eを形成した。また、中間層7e上には不可逆容量を補填するLi補填層6eとしてLiFを $1\mu\text{m}$ 蒸着させた。

また正極集電体14eとしては、 $20\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質15eには $115\mu\text{m}$ 厚の $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を用いた。セパレータ16eにはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液には $\text{EC}/\text{DEC}=3:7$ で混合したものに支持塩として $\text{LiPF}_6$ を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

#### （比較例3）

以下に、図8を参照して比較例3について説明する。

負極集電体1fには $10\mu\text{m}$ 厚の銅箔を用いた。負極集電体1f上には厚さ $45\mu\text{m}$ の負極層13fを形成した。負極層13fは、炭素膜で被膜したSi粒子（平均粒径 $1\mu\text{m}$ ）、結着材としてN-メチルー2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビ

ニリデン、導電付与材をペースト状に混合したものを負極集電体 1 f 上に塗布し、乾燥させて作製した。

また、負極層 1 3 f 上にはスパッタリング法により膜厚 1 0 0 n m の F e 膜を形成し、中間層 7 f とした。さらに中間層 7 f の上に不可逆容量を補填する L i 補填層 6 f として L i を 1  $\mu$  m 蒸着させた。

正極集電体 1 4 f 、正極活物質 1 5 f 、セパレータ 1 6 f 、電解液は、それぞれ実施例 6 における正極集電体 1 4 e 、正極活物質 1 5 e 、セパレータ 1 6 e と同様の仕様にし、初回充放電効率と平均動作電圧を評価した。その結果を表 4 に示す。

表 4

	実験例 8	実験例 9	実験例 1 0	比較例 3
初回充放電効率	99%	98%	98%	98%
平均動作電圧	3.75V	3.75V	3.75V	3.45V
容量維持率 (300サイクル後)	85%	83%	82%	52%

初回充放電効率に関しては、実施例 6 ～ 8 はいずれも L i 補填を行なっており、かつ中間層 7 e を備えているため、実験例 6 および 7 の電池の初回充放電効率よりもさらに高値を示した。これより中間層 7 e の存在が、L i 補填層 6 e から負極活物質への円滑な L i 補填に寄与することが示された。

また、平均動作電圧については、実施例 6 ～ 8 において 0 . 2 C 放電時 3 . 7 5 V であったが、比較例 3 では 3 . 4 5 V にとどまった。したがって、炭素層 2 e を備えた構成とする方がエネルギー（電圧×電流）的に優れることが判明した。

さらに、3 0 0 サイクル後の容量維持率も比較例 3 では 5 2 % であったに対し、実験例 6 ～ 8 ではいずれも 8 0 % 以上と

良好な結果が得られた。これにより、炭素層 2 e を備えた構成を採用した場合、サイクル特性が向上することが判明した。

#### (実施例 9)

以下に、図 9 を参照して本実施例について説明する。

図 9 を参照して、負極集電体 1 g には  $10\ \mu\text{m}$  厚の銅箔を用いた。Li 吸蔵層 3 g に含まれる負極部材としては、実施例 1 における Li 吸蔵層 3 a に含まれる負極部材と同様のものを用いた。上記の粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト上にしたもの負極集電体 1 g 上に塗布し、乾燥させることにより  $2\ \mu\text{m}$  厚の Li 吸蔵層 3 g を形成した。

炭素層 2 g には  $60\ \mu\text{m}$  厚の黒鉛を使用した。炭素層 2 g は、黒鉛、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材を混合し、ペースト状にしたものを Li 吸蔵層 3 g 上に塗布し、乾燥させて作製した。

また正極集電体 1.4 g としては、 $20\ \mu\text{m}$  厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質 1.5 g には  $100\ \mu\text{m}$  厚の  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$  を用いた。セパレータ 1.6 g にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液には EC/DEC = 3 : 7 で混合したものに支持塩として  $\text{LiPF}_6$  を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

#### (実験例 10)

以下に、図 9 を参照して本実施例について説明する。

図 9 を参照して、負極集電体 1 g には  $10\ \mu\text{m}$  厚の銅箔を用いた。Li 吸蔵層 3 g に含まれる負極部材としては、Sn 粒子と炭素粒子とを用いてメカニカルミリング法により形成した粒

子（平均粒径  $1\ \mu\text{m}$ ）を使用した。上記の粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材をペースト状に混合したものの負極集電体  $1\ \text{g}$  上に塗布し、乾燥させることにより  $2\ \mu\text{m}$  厚の  $\text{Li}$  吸蔵層  $3\ \text{g}$  を形成した。

炭素層  $2\ \text{g}$  には  $60\ \mu\text{m}$  厚の黒鉛を使用した。炭素層  $2\ \text{g}$  は、黒鉛、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材を混合し、ペースト状にしたものを  $\text{Li}$  吸蔵層  $3\ \text{g}$  上に塗布し、乾燥させて作製した。

また正極集電体  $14\ \text{g}$  としては、 $20\ \mu\text{m}$  厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質  $15\ \text{g}$  には  $90\ \mu\text{m}$  厚の  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$  を用いた。セパレータ  $16\ \text{g}$  にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液には  $\text{EC}/\text{DEC} = 3:7$  で混合したものに支持塩として  $\text{LiPF}_6$  を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

表 5 に、実験例 9、実験例 10 および比較例 1 の初回充放電効率と平均動作電圧を示す。

表 5

	実験例 1 1	実験例 1 2	比較例 1
初回充放電効率	93%	92%	81%
平均動作電圧	3.74V	3.74V	3.45V

表 5 に示されるように、実験例 9 および実験例 10 の電池は、比較例 1 の電池よりも初回充放電効率が  $10\%$  程度高いことが判明した。また平均動作電圧に関しても、実験例 9 および実験例 10 の電池は  $0.2\ \text{C}$  放電時に  $3.74\ \text{V}$  であったが、比較例 1 の電池では  $0.2\ \text{C}$  放電時に  $3.45\ \text{V}$  にとどまった。これより実験例 9 および実験例 10 は比較例 1 よりもエネルギー（電圧×電流）的に優れていることが明らかとなった。また、

この結果と表 1 における実験例 1 および実験例 2 の結果を比較することにより、炭素層および Li 吸蔵層の積層の順を変更しても、初回充放電効率および平均動作電圧について同等の性能が得られることが示された。

(実験例 1 1)

以下に、図 1 0 を参照して本実施例について説明する。

負極集電体 1 h には  $10\ \mu\text{m}$  厚の銅箔を用いた。Li 吸蔵層 3 h に含まれる負極部材としては、Ag 粒子と炭素粒子とを用いてメカニカルミリング法により形成した粒子（平均粒径  $1\ \mu\text{m}$ ）を使用した。上記の粒子、N-メチルー 2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材をペースト状に混合したもの負極集電体 1 h 上に塗布し、乾燥させることにより  $2\ \mu\text{m}$  厚の Li 吸蔵層 3 h を形成した。

炭素層 2 h には  $50\ \mu\text{m}$  厚のハードカーボンを使用した。炭素層 2 h は、ハードカーボン、N-メチルー 2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材をペースト状に混合したものを Li 吸蔵層 3 h 上に塗布し、乾燥させて作製した。さらに Li 吸蔵層 3 h 上に、不可逆容量を補填する Li 補填層 6 h を  $1\ \mu\text{m}$  蒸着させた。

また正極集電体 1 4 h としては、 $20\ \mu\text{m}$  厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質 1 5 h には  $100\ \mu\text{m}$  厚の  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$  を用いた。セパレータ 1 6 h にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液には EC / DEC = 3 : 7 で混合したものに支持塩として  $\text{LiPF}_6$  を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

(実験例 1 2)

以下に、図 10 を参照して本実施例について説明する。

負極集電体 1 h には  $10\ \mu\text{m}$  厚の銅箔を用いた。Li 吸蔵層 3 h に含まれる負極部材としては、Li 吸蔵材料である G g および緩衝材料である F e の合金粒子（平均粒径  $1\ \mu\text{m}$ ）を使用した。上記の粒子、N-メチルー2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材をペースト状に混合したものを負極集電体 1 h 上に塗布し、乾燥させることにより  $2\ \mu\text{m}$  厚の Li 吸蔵層 3 h を形成した。

炭素層 2 h には  $50\ \mu\text{m}$  厚のハードカーボンと黒鉛の混合物を使用した。炭素層 2 h は、ハードカーボンと黒鉛の混合物、N-メチルー2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材を混合し、ペースト状にしたものを Li 吸蔵層 3 h 上に塗布し、乾燥させて作製した。さらに Li 吸蔵層 3 h 上に、不可逆容量を補填する Li 補填層 6 h を  $1\ \mu\text{m}$  蒸着させた。

また正極集電体 14 h としては、 $20\ \mu\text{m}$  厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質 15 h には  $85\ \mu\text{m}$  厚の  $\text{LiCoO}_2$  を用いた。セパレータ 16 h にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液には  $\text{EC}/\text{DEC} = 3:7$  で混合したものに支持塩として  $\text{LiPF}_6$  を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

表 6 に、実験例 11、実験例 12、比較例 2 の初回充放電効率と平均動作電圧を評価した結果を示す。

表 6



	実験例 1 3	実験例 1 4	比較例 2
初回充放電効率	95%	95%	95%
平均動作電圧	3.74V	3.74V	3.45V

初回充放電効率については、実験例 1 1、実験例 1 2 および比較例 2 はいずれも L i 補填を行なっているため、95%と高い値を示した。一方、平均動作電圧に関しては、炭素層を具備しない比較例 2 では 0.2 C 放電時に 3.45 V にとどまったのに対し、実験例 1 1 および 1 2 においては、0.2 C 放電時に 3.75 V を示した。このことから、実験例 1 1 および実験例 1 2 の電池は、炭素層 2 h の存在によりエネルギー（電圧×電流）的に優れた電池であることが判明した。

（実験例 1 3）

以下に、図 1 1 を参照して本実施例について説明する。

負極集電体 1 i には 10  $\mu$  m 厚の銅箔を用いた。L i 吸蔵層 3 i に含まれる負極部材としては、L i 吸蔵材料 4 a である S n および緩衝材料 5 a である C u の合金粒子（平均粒径 1  $\mu$  m）を使用した。上記の粒子、N-メチルー 2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材をペースト状に混合したものの負極集電体 1 i 上に塗布し、乾燥させることにより 2  $\mu$  m 厚の L i 吸蔵層 3 i を形成した。

炭素層 2 i には 60  $\mu$  m 厚の黒鉛を使用した。炭素層 2 i は、黒鉛、N-メチルー 2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材をペースト状に混合したものを L i 吸蔵層 3 i 上に塗布し、乾燥させて作製した。

次に、L i 吸蔵層 3 i の上に S n を蒸着させることにより 200 nm 厚の中間層 7 i を形成した。さらに中間層 7 i 上に、L i を蒸着させ、1.5  $\mu$  m 厚の L i 補填層 6 i を形成した。

また正極集電体 1 4 i としては、 $20\text{ }\mu\text{m}$  厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質 1 5 i には  $100\text{ }\mu\text{m}$  厚の  $\text{Li}1.1\text{Mn}2\text{O}_4$  を用いた。セパレータ 1 6 i にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液には  $\text{EC}/\text{DEC} = 3 : 7$  で混合したものに支持塩として  $\text{LiPF}_6$  を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

#### (実験例 1 4)

以下に、図 1 1 を参照して本実施例について説明する。

図 1 1 を参照して、負極集電体 1 i には  $10\text{ }\mu\text{m}$  厚の銅箔を用いた。

$\text{Li}$  吸蔵層 3 i に含まれる負極部材としては、 $\text{Li}$  吸蔵材料 4 a としての  $\text{Si}$  粒子および緩衝材料 5 a としての  $\text{Cu}$  粒子を混合し、メカニカルアロイ法により作製した粒子（平均粒径  $1.5\text{ }\mu\text{m}$ ）を使用した。上記の粒子、 $N$ -メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材をペースト状に混合したものを負極集電体 1 i 上に塗布し、乾燥させることにより  $3\text{ }\mu\text{m}$  厚の  $\text{Li}$  吸蔵層 3 i を形成した。

炭素層 2 i には  $60\text{ }\mu\text{m}$  厚の黒鉛を使用した。炭素層 2 i は、黒鉛、 $N$ -メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（結着材）、導電付与材をペースト状に混合したものを  $\text{Li}$  吸蔵層 3 i 上に塗布し、乾燥させて作製した。

次に、 $\text{Li}$  吸蔵層 3 i の上に  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系化合物を蒸着させることにより  $100\text{ nm}$  厚の中間層 7 i を形成した。さらに中間層 7 i 上に、 $\text{Li}$  を蒸着させ、 $1.5\text{ }\mu\text{m}$  厚の  $\text{Li}$  補填層 6 i を形成した。

また正極集電体 1 4 i としては、 $20\text{ }\mu\text{m}$  厚のアルミニウム

箔を使用し、正極活物質 15 i には  $115\text{ }\mu\text{m}$  厚の  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$  を用いた。セパレータ 16 i にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液には  $\text{EC}/\text{DEC} = 3:7$  で混合したものに支持塩として  $\text{LiPF}_6$  を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

(実験例 15)

以下に、図 11 を参照して本実施例について説明する。

負極集電体 1 i には  $10\text{ }\mu\text{m}$  厚の銅箔を用いた。Li 吸蔵層 3 i に含まれる負極部材としては、Li 吸蔵材料 4 a としての Si および緩衝材料 5 a としての Fe を用いてスパッタリング法により作製した粒子 (平均粒径  $1.5\text{ }\mu\text{m}$ ) を使用した。上記の粒子、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン、導電付与材を混合し、ペースト上にしたものの負極集電体 1 i 上に塗布し、乾燥させることにより  $3\text{ }\mu\text{m}$  厚の Li 吸蔵層 3 i を形成した。

炭素層 2 i には  $60\text{ }\mu\text{m}$  厚のハードカーボンを使用した。炭素層 2 i は、ハードカーボン、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン (結着材)、導電付与材をペースト状に混合したものを Li 吸蔵層 3 i 上に塗布し、乾燥させて作製した。

次に、Li 吸蔵層 3 i の上に  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  系化合物を蒸着させることにより  $120\text{ nm}$  厚の中間層 7 i を形成した。さらに中間層 7 i 上に、LiF を蒸着させ、 $1\text{ }\mu\text{m}$  厚の Li 補填層 6 i を形成した。

また正極集電体 14 i としては、 $20\text{ }\mu\text{m}$  厚のアルミニウム箔を使用し、正極活物質 15 i には  $115\text{ }\mu\text{m}$  厚の  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2$

$\text{O}_4$ を用いた。セパレータ 16 i にはポリプロピレンとポリエチレンが層状に重なったものを使用し、電解液には  $\text{EC} / \text{DEC} = 3 : 7$  で混合したものに支持塩として  $\text{LiPF}_6$  を加えたものを使用した。このような材料から電池を作製し電気化学特性評価をおこなった。

実験例 13 ～ 15 および比較例 3 の電池について、初回充放電効率、平均動作電圧、300 サイクル後の容量維持率を評価した。その結果を表 7 に示す。

表 7

	実験例 1 5	実験例 1 6	実験例 1 7	比較例 3
初回充放電効率	99%	98%	98%	98%
平均動作電圧	3.75V	3.75V	3.75V	3.45V
容量維持率 (300 サイクル 後)	84%	82%	83%	52%

初回充放電効率について、実験例 13 ～ 15 の電池はいずれも 98 % 以上と高値を示した。中間層を備えない上記実験例 11 および実験例 12 の電池の初期充放電効率（表 6）に比べ、さらに高値となったのは、中間層 7 i が、 $\text{Li}$  補填層 6 e から負極活物質への円滑な  $\text{Li}$  補填に寄与しているものと考えられる。

また、平均動作電圧については、実験例 13 ～ 15 の電池で 0.2 C 放電時 3.75 V であったが、比較例 3 では 3.45 V にとどまった。したがって、炭素層 2 i を備えた構成とする方がエネルギー（電圧×電流）的に優れることが分かった。

また、300 サイクル後の容量維持率に関して、比較例 3 が 52 % であったのに対し実験例 13 ～ 15 は 80 % 以上と良好な結果となった。これにより、炭素層 2 i を備えた構成を採用

した場合、サイクル特性が向上することが判明した。

以上説明したように本発明によれば、負極が特定の構成を有することにより、高い動作電圧で機能し、かつ安定した動作で長寿命の二次電池用負極および二次電池を提供することが可能となる。

## 請求の範囲

1. リチウムイオンを吸蔵し、放出することのできる負極活物質層を備え、

前記負極活物質層は、

炭素を主成分とする第1層と、

第2層とを備え、

前記第2層は、黒鉛の理論容量より大きい理論容量を有する少なくとも1つの第1元素と、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する少なくとも1つの第2元素とを含む二次電池用負極。

2. 請求項1に記載の二次電池用負極において、

前記第2層は、粒子を含み、

前記粒子は、前記第1元素と、前記第2元素とを含む二次電池用負極。

3. 請求項2に記載の二次電池用負極において、

前記粒子は、前記第1元素の粒子の表面が、前記第2元素によりコーティングされている二次電池用負極。

4. 請求項2に記載の二次電池用負極において、

前記粒子は、前記第2元素の粒子の表面が、前記第1元素によりコーティングされている二次電池用負極。

5. 請求項2に記載の二次電池用負極において、

前記粒子は、CVD法、蒸着法、スパッタリング法、メカニカルミリング法、メカニカルアロイ法のいずれかの方法により形成される

二次電池用負極。

6. 請求項1乃至5いずれかに記載の二次電池用負極において、

前記第1元素が、Si、Ge、Sn、Al、Pb、Pd、Ag、InおよびCdからなる群から選択される少なくとも1つの元素である

二次電池用負極。

7. 請求項1乃至6いずれかに記載の二次電池用負極において、

前記第2元素が、C、FeおよびCuからなる群から選択される少なくとも1つの元素である

二次電池用負極。

8. 請求項1乃至7いずれかに記載の二次電池用負極において、

LiまたはLi化合物からなる層を更に備えた二次電池用負極。

9. 請求項8に記載の二次電池用負極において、

前記Li化合物が、LiFまたはLi<sub>2</sub>Oを含む二次電池用負極。

10. 請求項8または9に記載の二次電池用負極において、  
リチウムイオン導電性を有する層  
を更に備えた二次電池用負極。

11. 請求項10に記載の二次電池用負極において、  
前記リチウムイオン導電性を有する層が、前記第1層と前記  
LiまたはLi化合物からなる層との間に設けられている  
二次電池用負極。

12. 請求項10または11に記載の二次電池用負極におい  
て、  
前記リチウムイオン導電性を有する層は、Si、Sn、DLC、  
Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系化合物、Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系化合物、  
Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系化合物、Li<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub>系化合物、L  
i<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>系化合物およびLi<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系化合物  
からなる群から選択される物質により形成されている  
二次電池用負極。

13. 請求項1乃至12いずれかに記載の二次電池用負極に  
おいて、  
前記第1元素の体積Aと、前記第2元素の体積Bとが、 $0.01 \leq B / (A + B) \leq 0.5$ を満たす  
二次電池用負極。

14. 請求項1乃至13いずれかに記載の二次電池用負極に  
おいて、  
集電体を更に備え、



前記集電体は前記第 1 層に隣接して設けられている  
二次電池用負極。

15. 請求項 1 乃至 13 いずれかに記載の二次電池用負極に  
おいて、

集電体を更に備え、

前記集電体は、前記第 2 層に隣接して設けられている  
二次電池用負極。

16. 請求項 1 乃至 15 いずれかに記載の二次電池用負極と、  
リチウムイオンを吸蔵し、および放出することのできる正極  
と、

前記二次電池用負極および前記正極の間に配置された電解質  
と  
を具備する二次電池。

## 要約書

炭素を主成分とする第 1 層（炭素層 2 a）と、黒鉛の理論容量より大きい理論容量をもつ粒子を含む第 2 層（Li 吸蔵層 3 a）を負極集電体 1 a 上に形成することで高容量・高動作電圧が実現できる。この第 2 層を構成する粒子には、黒鉛の理論容量以下の理論容量を有する元素が添加されているため、充放電に伴う体積膨張・収縮が抑制される。このため、サイクルを経ても容量劣化を抑えることができる。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/JP03/06374

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M4/02, 4/38, 4/48, 4/62, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M4/02, 4/38, 4/48, 4/62, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 8-329929 A (Matsushita Battery Industrial Co., Ltd.), 13 December, 1996 (13.12.96), Claims; Par. No. [0013] (Family: none)	1, 7, 13, 15, 16 2-5, 8-12, 14
X A	JP 2002-15729 A (Toshiba Corp.), 18 January, 2002 (18.01.02), Claims; Par. Nos. [0030], [0054] to [0067] (Family: none)	1, 6, 7, 13, 15, 16 2-5, 8-12, 14
E, X	JP 2003-217574 A (NEC Corp.), 31 July, 2003 (31.07.03), Par. Nos. [0046], [0047] (Family: none)	1, 6, 7, 14, 16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 September, 2003 (01.09.03)

Date of mailing of the international search report  
16 September, 2003 (16.09.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06374

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2003-115293 A (NEC Corp.), 18 April, 2003 (18.04.03), Full text (Family: none)	1-16

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06374

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Where a group of inventions is claimed, the requirement of unity of invention shall be fulfilled only when there is a "special technical feature" which links the group of inventions so as to form a single general inventive concept.

The technical matter described in claims 1, 7, 13, 15 and 16 may not be a "special technical feature" since, for example, a lithium secondary cell using a negative electrode comprising a copper collector and, formed thereon, a gallium-copper thin film layer prepared through alloying the copper with 1 mg  $\cdot$  1 cm<sup>-2</sup> of metallic gallium and, formed on the film layer, a graphite-containing material is taught in [the scope of claims] and [0013] of a prior art  
(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.